

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English Abstract of
Document 11)

(11)Publication number : 2003-322931

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl.

603C 7/36

603C 7/34

(21)Application number : 2002-092878

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2002

(72)Inventor : YONEYAMA HIROYUKI

TAKEUCHI KIYOSHI

(30)Priority

Priority number : 2002056655 Priority date : 01.03.2002 Priority country : JP

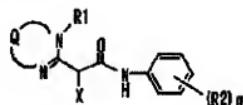
(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHT-SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

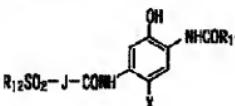
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide color photographic light-sensitive material excellent in color reproducibility and excellent also in rapid processability.

SOLUTION: The silver halide color photographic light-sensitive material has at least one each of yellow, magenta and cyan developing light-sensitive silver halide emulsion layers on support and contains a yellow dye-forming coupler of formula (1) and a cyan dye-forming coupler of formula (A), wherein, in formula (1), Q represents a group of non-metal atoms that form a 5~7-membered ring in combination with the $-N=C-N(R1)-$; R1 and R2 each represents a substituent; m represents an integer of 0~5; and X represents H or a group capable of being split-off upon coupling reaction with an oxidized product of a developing agent, and in formula (A), R11 and R12 each represents an alkyl or an aryl; J is an alkylene; and X represents H or a group capable of being split-off upon reaction with an oxidized color developing agent.

-般式(1)



-般式(A)



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination] 16.03.2004
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-322931

(P2003-322931A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003.11.14)

(51) Int.Cl.⁷
G 0 3 C 7/36
7/34

識別記号

F I
G 0 3 C 7/36
7/34

テキスト (参考)
2 H 0 1 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L. (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2002-92878(P2002-92878)
(22) 出願日 平成14年3月28日 (2002.3.28)
(31) 優先権主張番号 特願2002-56855(P2002-56855)
(32) 優先日 平成14年3月1日 (2002.3.1)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 米山 博之
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(73) 発明者 竹内 駿
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(74) 代理人 100076439
弁理士 坂田 敏三
F ターム (参考) 2H16 B601 B602 B600
B602 B606

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

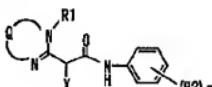
(57) 【要約】

【課題】 色再現性に優れ、また、更には迅速処理性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上にイエロー、マゼンタ及びシアノ色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層有し、下記一般式(I)のイエロー色素形成カプラーと下記一般式(A)のシアノ色素形成カプラーとを含有してなるハロゲン化銀カラー写真感光材料。

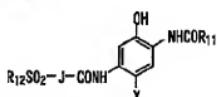
【化1】

一般式(I)



式中、Qは $-N=C-N-$ (R1)ーとともに5~7員環を形成する非金属原子群を表す。R1、R2は各々置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。Xは水素原子又は現像主葉酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【化2】
一般式(A)



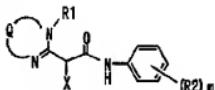
式中、Rn及びRmは各々独立にアルキル基又はアリール基を表し、Jはアルキレン基を表し、Xは水素原子又は酸化された発色現像主葉との反応により離脱しうる基を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、下記一般式（1）で表されるイエロー色素形成カブラーの少なくとも一種と下記一般式（A）で表されるシアン色素形成カブラーの少なくとも一種とを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

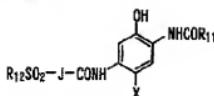
一般式（1）



式中、Qは $-N=C-N$ （R1）一とともに5～7員環を形成する非金属原子群を表す。R1は置換基を表す。R2は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは水素原子または現像主葉酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【化2】

一般式（A）



式中、R12及びR11は各々独立にアルキル基またはアリール基を表し、Jはアルキレン基を表し、Xは水素原子または酸化された発色現象主義との反応により離脱しうる基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、特に色再現性、迅速処理性に優れるハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するもの。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料は、安価に安定した品質で高画質の画像を提供する材料として今日まで広く用いられてきているが、ユーザーの高画質化、品質安定化、高生産性化への要求はますます高まっている。高画質化の要求に対しては、白色度、色再現性、鮮銳性等の改良が求められており、品質安定化の要求に対しては、感光材料の製造安定性、未露光状態での経時保存での安定性、現像処理時の性能安定性の改良が必要とされている。また、生産性の向上に対しては処理の迅速

化が求められている。

【0003】カーラーペーパーやカラーリバーサル等の直接鑑賞用に用いられる写真感光材料においては、特に色再現性が重要である。色再現性の改良には、第一には、色素形成カブラー（以下、単にカブラーともいう）と現像主葉の酸化体とのカップリング反応により形成される色素自身が不要吸収が少なく吸収特性に優れが必要である。また、それに加えて、増感色素やイジエーション防止染料などの残色が少ないと、かぶりが少ないことなどが重要である。また、形成色素の色再現性を十分に発揮するには、現像処理時の安定性が重要である。特に生産性向上の観点からは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料のハロゲン化銀乳剤の使用量の削減、感光材料の薄量化を実現できる技術が求められていた。

【0004】副吸収の少ないシアン色素形成カブラーとして米国特許第5,686,235号、同第5,888,716号に記載のフェノール系シアンカブラーが知られている。しかしながらこれらの特許に記載のシアンカブラーは活性が低いため、高沸点有機溶媒を多量に必要としたり、ハロゲン化銀乳剤を多く使用して発色濃度を補う必要があった。また、該シアン色素は副吸収が少ないため、グレイの濃度を補うためにイエロー・マゼンタの色素形成カブラーを多く使用する必要があった。この様に、色再現性を改良しつつ迅速処理性を改良する技術が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、色再現性に優れるハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。また、更に迅速処理性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは観察検討の結果、以下のハロゲン化銀カラー写真感光材料によって、本発明の目的が達成されることを見出した。

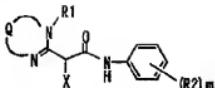
（1）支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、下記一般式（1）で表されるイエロー色素形成カブラーの少なくとも一種と下記一般式（A）で表されるシアン色素形成カブラーの少なくとも一種とを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0007】

【化3】

一般式(I)

3

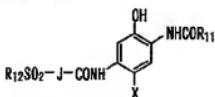


【0008】式中、Qは $-N=C-N(R1)-$ とともに5~7員環を形成する非金属原子群を表す。R1は置換基を表す。R2は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは水素原子または現像主蒸酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【0009】

【化4】

一般式(A)



【0010】式中、Rn₁及びRn₂は各々独立にアルキル基またはアリール基を表し、Jはアルキレン基を表し、Xは水素原子または酸化された発色現像主蒸とその反応により離脱する基を表す。

(2) 前記一般式(I)においてQが $-C(-R11)=C(-R12)-SO_2-$ もしくは $-C(-R11)=C(-R12)-CO-$ で表される基(R11、R12は互いに結合して $-C=C-$ とともに5~7員環を形成する基、もしくはそれれ独立に水素原子または置換基)であることを特徴とする(1)項に記載のハログン化銀カラー写真感光材料。

(3) 前記一般式(I)においてQが $-C(-R11)=C(-R12)-SO_2-$ で表される基(R11、R12は互いに結合して $-C=C-$ とともに5~7員環を形成する基、もしくはそれれ独立に水素原子または置換基)であることを特徴とする(1)項に記載のハログン化銀カラー写真感光材料。

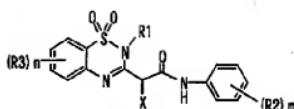
(4) 前記一般式(I)で表されるイエロー色素形成カラーブラーや下記一般式(II)で表されるイエロー色素形成カラーブラーアルキル基を表す。

【0011】

【化5】

(3)
一般式(II)

4



【0012】式中、R1は置換基を表す。R2は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R3は置換基を表す。nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR3はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは水素原子または現像主蒸酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

(5) 前記一般式(II)で表される色素形成カラーブラーや下記一般式(II)で表されるイエロー色素形成カラーブラーアルキル基であることを特徴とする(4)項に記載のハログン化銀カラー写真感光材料。

【0013】

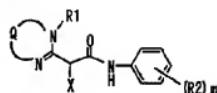
【明細の実施の形態】以下に本発明をより詳細に説明する。

(色素形成カラーブラ) 本発明の一般式(I)で表される化合物(本願では色素形成カラーブラとも称す)を詳細に説明する。

【0014】

【化6】

一般式(II)



【0015】式中、R1は水素原子以外の置換基を表す。この置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバゼイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基(アルキルアミノ基、アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、スルホンアミド基(アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基)、メルカブト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スル

ホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフイノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が挙げられる。

【0016】なお、上述の置換基はさらに置換基で置換されていてもよく、置換基としては上述の基が挙げられる。

【0017】好ましくはR1は、置換もしくは無置換のアルキル基である。R1の炭素数は1以上60以下が好ましく、6以上50以下がより好ましく、11以上40以下がさらに好ましく16以上30以下が最も好ましい。R1が置換アルキル基である場合の置換基としては前述のR1の置換基として挙げた例が上げられる。また、R1のアルキル基自身の炭素数は1~40が好ましく、3~36がより好ましく、さらに好ましくは8~30である。この好ましい順は特に、Qには依存しないが、特に以下に述べるQが-C(-R11)=C(-R12)-CO-で表される基の場合に好ましい。

【0018】好ましくはR1は、炭素数1以上の無置換アルキル基、もしくは2位、3位あるいは4位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素数1以上無置換アルキル基、もしくは3位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であり、最も好ましくはC_mH_n基、C_mH_nO基、3-ラウリルオキシプロピル基、もしくは3-(2,4-ジ-ter-アミルフェノキシ)プロピル基である。

【0019】一般式(I)においてQは-N=C-N(R1)一とともに5~7員環を形成する非金属原子群を表す。好ましくは形成される5~7員環は置換もしくは無置換、單環もしくは複合環のヘテロ環であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択される。さらに好ましくはQは-C(-R11)=C(-R12)-SO₂-、もしくは-C(-R11)=C(-R12)-CO-で表される基を表す。R11、R12は互いに結合して-C=C-とともに5~7員環を形成する基、もしくはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。形成される5員~7員の環は飽和または不飽和環であり、該環は脂環、芳香環、ヘテロ環であってもよく、例えば、ベンゼン環、フラン環、オフェン環、シクロペンタ環、シクロヘキサン環が挙げられる。また置換基としては前述のR1の置換基として挙げた例が挙げられる。

【0020】これらの各置換基や複数の置換基が互いに

結合して形成した環は、更に置換基(前述のR1の置換基として示した基が挙げられる)で置換されてもよい。

【0021】一般式(I)において、R2は水素原子以外の置換基を表す。この置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。好ましくはR2はハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えばメチル、イソプロピル)、アリール基(たとえばフェニル、ナフチル)、アルコキシ基(例えばメトキシン、イソプロピルオキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ)、アミノ基(例えばジメチルアミノ、モルホリノ)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド)、スルホニアミド基(例えばメタスルホニアミド、ベンゼンスルホニアミド)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキカルボニル)、アリールオキカルボニル基(例えばフェノキカルボニル)、カルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、アルキルスルホニル基(例えばメタスルホニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、ドデシルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)、シアノ基、カルボキシル基、スルボ基である。なおR2が-C(=O)NH-基に対してオルト位にある場合、好ましくはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基である。本発明においては少なくとも1つの中のR2が-C(=O)NH-基に対してオルト位にある場合が好ましい。

【0022】一般式(I)において、mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。mは好ましくは0~3であり、0~2がより好ましく、1~2がさらに好ましく、2である場合が最も好ましい。

【0023】一般式(I)においてXは水素原子または現像主導酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。Xが現像主導酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基である場合の例としては窒素原子で離脱する基、酸素原子で離脱する基、イオウ原子で離脱する基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子)などが挙げられる。窒素原子で離脱する基としては、ヘテロ環基(好ましくは5~7員の置換もしくは無置換、飽和もしくは不飽和、芳香族(本願では4n+2個の環共役電子を有するものを意する)もしくは非芳香族、單環もしくは複合環のヘテロ環基)であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択され、かつ窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかのヘテロ原子を少なくとも一個有する5もしく

は5員のヘテロ環基)であり、例えばスクシンイミド、マレインイミド、フタルイミド、ジグリコールイミド、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1、2、4-トリアゾール、テトラゾール、インドール、ベンゾピラゾール、ベンツイミダゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン-2、4-ジオン、オキサゾリジン-2、4-ジオン、チアゾリジン-2-オン、ベンツイミダゾリン-2-オン、ベンゾオキサゾリン-2-オン、ベンゾチアゾリン-2-オン、2-ビロリン-5-オーン、2-イミダゾリン-5-オーン、インドリン-2、3-ジオーン、2、6-ジオキシブリソバラン酸、1、2、4-トリアゾリジン-3、5-ジオン、2-ビリドン、4-ビリドン、2-ビリミドン、6-ビリダゾン、2-ピラゾン、2-アミノ-1、3、4-チアゾリジン-4-オーン)、カルボナミド基(例えばアセタミド、トリフルオロアセタミド)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、アリールアゾ基(例えばフェニルアゾ、ナフチルアゾ)、カルバモイルアミノ基(例えばN-メチカルバモイルアミノ)などが挙げられる。

【0024】空素原子で離脱する基のうち、好ましいものはヘテロ環基であり、さらに好ましいものは、環構成原子として空素原子を1、2、3または4個有する芳香族ヘテロ環基、または下記一般式(L)で表されるヘテロ環基である。

【0025】

【化7】

一般式(L)



【0026】式中、Lは-NC(=O)-と共に5~6員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基を表す。これらの例示は上記へテロ環基の説明の中で挙げており、これらが更に好ましい。なかでも、Lは5員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基が好ましい。

【0027】酸素原子で離脱する基としては、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、1-ナフトキシ)、ヘテロ環オキシ基(例えばビリジルオキシ、ピラゾリルオキシ)、アシリルオキシ基(例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシ基(例えばメトキシ、デシルオキシ)、カルバモイルオキシ基(例えばN,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルヒノカルバモイルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えばフェノキシカルボニルオキシ)、アロキカルボニルオキシ基(例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ

基(例えばベンゼンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)などが挙げられる。酸素原子で離脱する基のうち、好ましいものはアリールオキシ基、アシリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基である。

【0028】イオウ原子で離脱する基としては、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)、ヘテロ環チオ基(例えばテトラソリルチオ、1、3、4-チアゾリルチオ、1、3、4-オキサゾリルチオ、ベンツイミダゾリルチオ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、オクチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アルキルスルフィニル基(例えばメタンスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばベンゼンスルフィニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)などが挙げられる。イオウ原子で離脱する基のうち、好ましいものはアリールチオ基、ヘテロ環チオ基であり、ヘテロ環チオ基がより好ましい。

【0029】Xは置換基により置換されていてもよく、Xを置換する置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。Xは、現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱する基が好ましく、このような離脱基の中でも、好ましくは空素原子で離脱する基、酸素原子で離脱する基、イオウ原子で離脱する基であり、より好ましくは空素原子で離脱する基であり、更に好ましくは、窒素原子で離脱する基で述べた好ましい基の順に好ましい。Xの好ましい基をさりに説明すると、空素原子で離脱する基が好ましいが、空素原子を少なくとも2個(好ましくは2個)有する芳香族ヘテロ環基(好ましくは5員環の芳香族ヘテロ環基)で、置換基を有してもよいピラゾール基など)または前記一般式(L)で表される基が特に好ましい。

【0030】またXは写真性有用基であってもよい。この写真性有用基としては、現像抑制剤、脱脂促進剤、レッドクシ化物、色素、カブラー等、あるいはこれらの前駆体が挙げられる。なお、本発明においては、好ましくは上記のような写真性有用基でない方が好ましい。

【0031】カブラーを感光材料上で不動化するため、Q、R1、X、あるいはR2の少なくとも1つは置換基を含めた総炭素数が8以上50以下であることが好ましく、より好ましくは総炭素数が10以上40以下である。

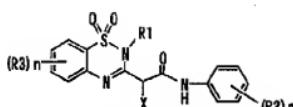
【0032】本発明の一般式(I)で表される化合物のうち、好ましい化合物を下記一般式(I1)で表すことができる。以下に本発明の一般式(I1)で表される化合物(本願では色素形成カブラーとも称す)を詳細に説明する。

【0033】

【化8】

一般式(II)

9

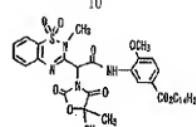


【0034】一般式(II)において、R1、R2、m、Xは一般式(I)において述べたものと同じものを表し、好ましい範囲も同様である。

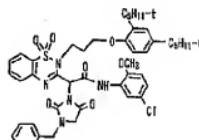
【0035】一般式(II)において、R3は置換基を表す。この置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。好ましくはR3はハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルキル基（例えばメチル、イソプロピル）、アリール基（たとえばフェニル、ナフチル）、アルコキシ基（例えばメトキシ、イソプロピルオキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アシルオキシ基（例えばアセチルオキシ）、アミノ基（例えばジメチルアミノ、モルホリノ）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド）、スルホニアミド基（例えばメタノスルホニアミド、ベンゼンスルホニアミド）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、カルバモイル基（例えば、N-メチルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えばN-メチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル）、アルキルスルホニル基（例えばメタノスルホニル）、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル）、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基である。nは0以上4以下

10

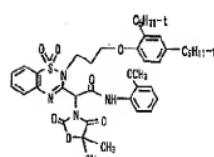
(1)



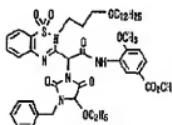
(2)



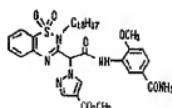
(3)



(4)



(5)



下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR3はそれ同じでも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

【0036】本発明において一般式(I)もしくは一般式(II)で表されるカブラーのうち、好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なおカップリング位の水素原子(X)が置換する炭素原子上の水素原子()が、カップリング位に結合したC=N部の窒素原子(環構成している、R1が結合していない窒素原子)上に移動した互変異性体も本発明に含まれることとする。

【0037】

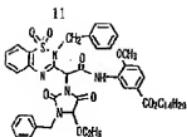
【化9】

【0038】

【化10】

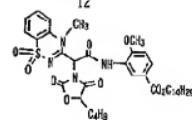
(7)

(6)

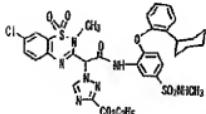


特開2003-322931

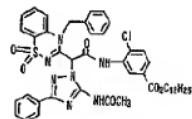
(11)



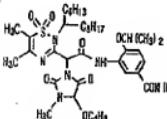
(7)



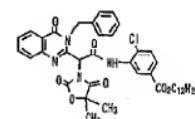
(12)



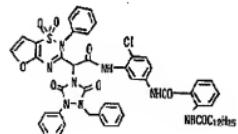
(8)



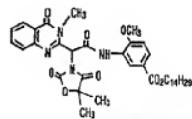
(13)



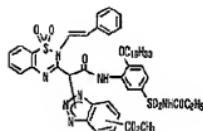
(9)



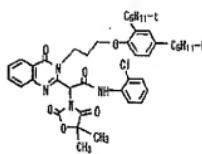
(14)



(10)



(15)



【0039】

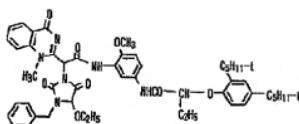
【化11】

【0040】

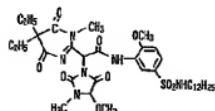
【化12】

13

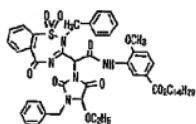
(16)



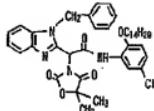
(17)



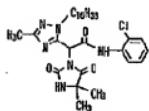
(18)



(19)



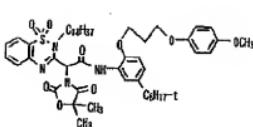
(20)



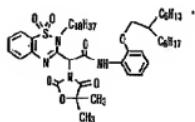
【0041】

【化13】

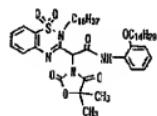
(21)



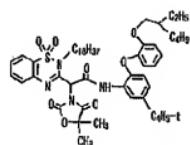
(22)



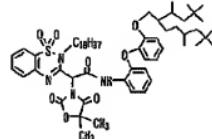
(23)



(24)



(25)



【0042】

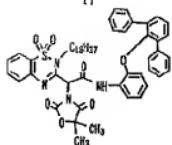
【化14】

(10)

特開2003-322931

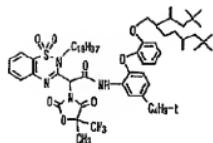
17

(26)



(31)

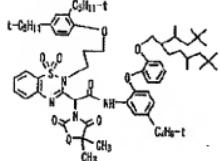
(27)



10

(32)

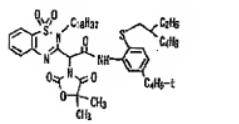
(28)



20

(33)

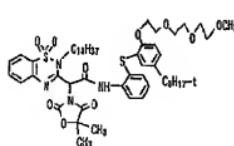
(29)



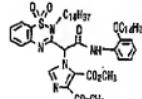
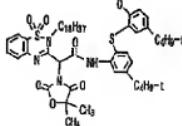
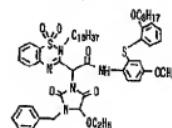
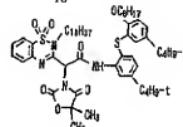
30

(34)

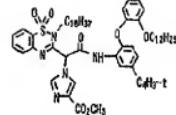
(30)

【0044】
【fl.16】

18



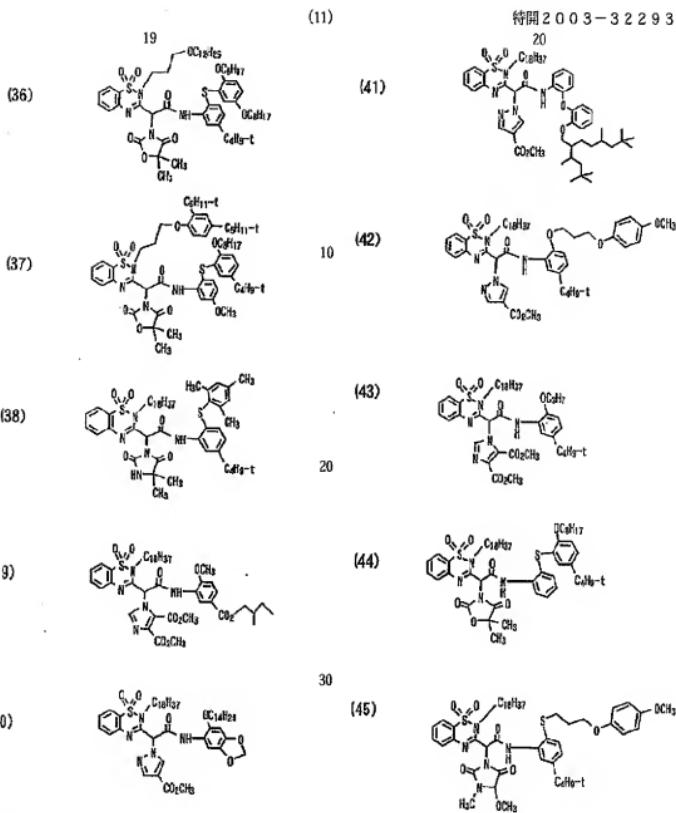
(35)



40

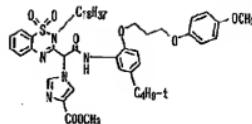
【0043】

【化15】

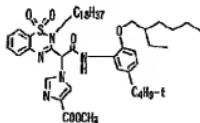


(12)

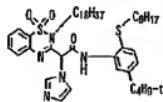
(46)



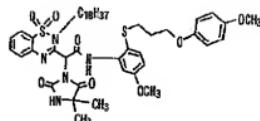
(47)



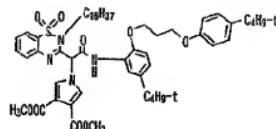
(48)



(49)



(50)



【0047】なお、以降の説明において、以上に示された例示化合物（色素形成カブラーとも称す）を引用する場合、それぞれの例示化合物に付された括弧書きの番号（x）を用いて、「カブラー（x）」と表示することとする。

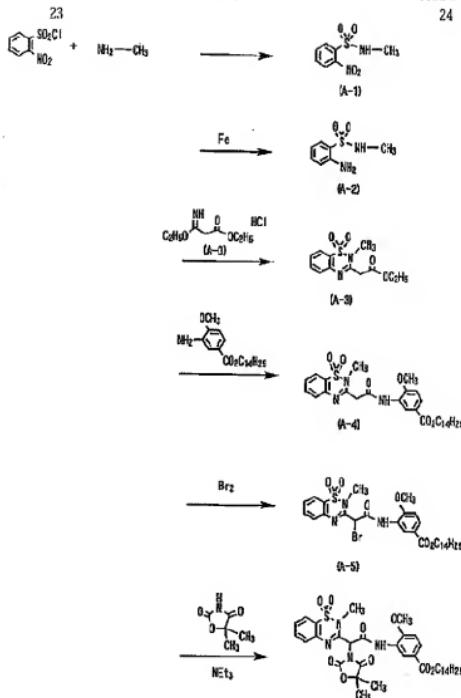
【0048】以下に上記一般式(I)もしくは一般式

(II)で表される化合物の具体的な合成例を示す。

【0049】合成例1：カブラー(1)の合成
カブラー(1)は、下記に示すルートにより合成した。

【0050】

40 【化19】



カブラー（1）

【0051】40%メチルアミン水溶液3.8. 8 gとアセトニトリル200m1の溶液に、氷冷下オルトニトロベンゼンスルホニルクロライド4.4. 3 gを少量ずつ搅拌しながら添加した。系の温度を室温まで昇温させ、さらに1時間搅拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物(A-1)を得た。

【0052】還元剤4.4. 8 g、塩化アンモニウム4.5 gをイソプロピノール270m1、水45m1に分散し、1時間加熱還流した。これに化合物(A-1)2

5. 9 gを少量ずつ搅拌しながら添加した。さらに1時間加熱還流した後、セライトを通して吸引ろ過した。滤液に酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩

水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物(A-2)の油状物2 1. 5 gを得た。

【0053】化合物(A-2)18. 9 g、イミノエーテル(A-0)の塩酸塩3.9. 1 g、エチルアルコール200m1の溶液を加熱還流下1日搅拌した。更にイミノエーテルの塩酸塩19. 2 gを加え加熱還流下さらに1日搅拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析して21. 0 gの化合物(A-3)を得た。

【0054】化合物(A-3)5. 6 g、2-メートキシ-5-テトラデシルオキシカルボニルアニリン7. 2 g、m-ジクロルベンゼン20m1の溶液を加熱還流下

6時間搅拌した。冷却後ヘキサンを加えて晶析して8.8 gの化合物(A-4)を得た。

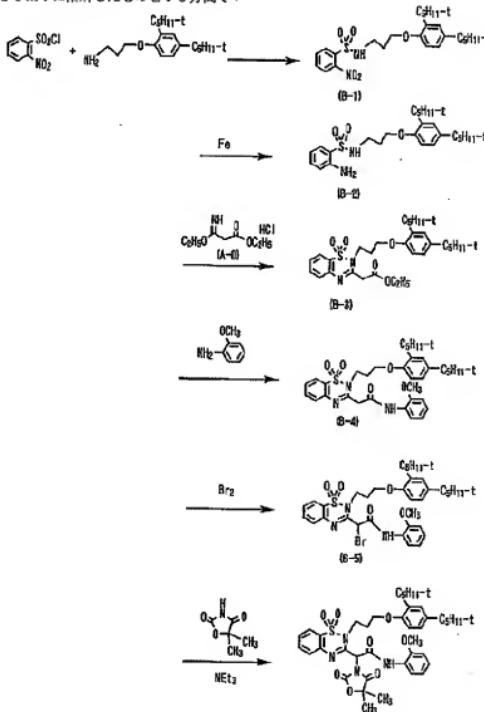
【0055】化合物(A-4) 5.4 gの塩化メチレン110mlの溶液に、冰冷下、臭素0.45mlの塩化メチレン溶液10mlを滴下した。室温にて30分搅拌した後、塩化メチレン、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗净した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物(A-5)の粗製物を得た。

【0056】5.5-ジメチルオキサゾリジン-2,4-ジオン3.5g、トリエチルアミン3.8mlをN,N-ジメチルアセトアミド110mlに溶解し、これに室温下、先に合成した化合物(A-5)の粗製物すべてをアセトニトリル2.5mlに溶解したものを10分間で*

* 滴下し、室温にて2時間搅拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を0.1規定水酸化カリウム水溶液、希塩酸水、飽和食塩水で洗净した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、アセトン、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析してカブラー(1)4.7gを得た。

【0057】合成例2：カブラー(3)の合成
カブラー(3)は、下記に示すルートにより合成した。

【0058】
【化20】



カブラー(3)

【0059】3-(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)プロピルアミン4.38g、トリエチルアミン21.0

m l、アセトニトリル 1 l の溶液に、氷冷下オルトニトロベンゼンスルホニルクロライド 3.33 g を少量ずつ攪拌しながら添加した。系の温度を室温まで昇温させ、さらに 1 時間攪拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析して 5.88 g の化合物 (B-1)を得た。

【0060】 遷元鉄 8.4. 0 g、塩化アンモニウム 8.4 g をイソプロパノール 5.40 m l、水 9.0 m l に分散し、1 時間加熱還流した。これに化合物 (B-1) 1.19 g を少量ずつ攪拌しながら添加した。さらに 2 時間加熱還流した後、セライトを通して吸引ろ過した。濾液に酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物 (B-2) の油状物 1.11 gを得た。

【0061】 化合物 (B-2) 1.11 g、イミノエーテル (A-0) の塩酸塩 6.8. 4 g、エチルアルコール 1.50 m l の溶液を加熱還流下 1 時間攪拌した。更にイミノエーテルの塩酸塩 4.9 g を加え加熱還流下さらに 30 分攪拌した。冷却後吸引ろ過し、濾液に p-キシリレン 1.00 m l を加え、エタノールを滴下しながら 4 時間加熱還流した。反応液をシリカゲルカラムマトリガフローにより、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、メタノールから晶析して 9.3. 1 g の化合物 (B-3)を得た。

【0062】 化合物 (B-3) 4.0. 7 g、2-メトキシアニリン 1.8. 5 g、p-キシリレン 1.0 m l の溶液を加熱還流下 6 時間攪拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムマトリガフローにより、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、油状の化合物 (B-4) 3.7. 7 gを得た。

【0063】 化合物 (B-4) 2.4. 8 g の塩化メチレン 4.00 m l の溶液に、氷冷下、臭素 2.1 m l の塩化メチレン溶液 3.5 m l を滴下した。氷冷下 30 分攪拌した後、塩化メチレン、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物 (B-5) の粗製物を得た。

【0064】 5-ジメチルオキサゾリジン-2, 4-ジオン 1.5. 5 g、トリエチラミン 1.6. 8 m l を N, N-ジメチルアセトアミド 2.00 m l に溶解し、これに室温下、先に合成した化合物 (B-5) の粗製物すべてをアセトニトリル 4.0 m l に溶解したものを 10 分間で滴下し、40℃まで昇温して 30 分攪拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を 0.1 规定水酸化カリウム水溶液、希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去

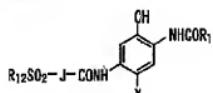
した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、アセトン、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析してカブラー (3) 2.3. 4 gを得た。

【0065】 次に、本発明で使用される一般式 (A) で表されるシンカンブラーについて説明する。

【0066】

【2.1】

一般式 (A)



【0067】 一般式 (A)において、R₁₁ 及び R₁₂ は各々独立にアルキル基またはアリール基を表し、J はアルキレン基を表し、X は水素原子または酸化された発色現像剤との反応により離脱しうる基を表す。一般式 (A)において、R₁₁ 及び R₁₂ で表されるアルキル基としては、例えまメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、R₁ 及び R₂ で表されるアリール基としては、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これらフェニル基、ナフチル基の置換基としては、例えま、1~4 個のハログン原子、シアノ基、カルボニル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基、アルコキ基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基が挙げられる。

【0068】 一般式 (A)において、R₁₁ で表されるアルキル基またはアリール基の中で好ましいものは、ヘプタフルオロプロピル基、4-クロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、4-シアノフェニル基、3-ケロロ-4-シアノフェニル基、ベンタフルオロフェニル基、4-カルボンアミドフェニル基、4-スルホニアミドフェニル基及びアルキルスルホニルフェニル基である。

【0069】 一般式 (A)において、R₁₂ で表されるアルキル基またはアリール基の中で好ましいものはアリール基であり、特に置換基を有するフェニル基が好ましい。

【0070】 R₁₁ で表されるアリール基の置換基としては、アルキル基(例えま、メチル、1-ブチル、ドデシル、ベンタデシルまたはオクタデシル)、アルコキシ基(例えま、メトキシ、1-ブロトキシ、テトラデシルオキシ)、アリールオキシ基(例えま、フェノキシ、4-1-ブチルフェノキシ、4-ードデシルフェノキシ)、アルキルもしくはアリールアシルオキシ基(例えま、アセトキシ、ドデカノイルオキシ)、アルキルもしくはアリールアシルアミノ基(例えま、アセトアミド、ベンゾアミ

29

ド、ヘキサデカノンアミド)、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基(例えば、メチルスルホニルオキシ、ドデシルスルホニルオキシ、4-メチルフェニルスルホニルオキシ)、アルキルもしくはアリールスルファモイルアミノ基(例えば、N-ブチルスルファモイルアミノ、N-4-ブチルフェニルスルファモイルアミノ)、アルキルもしくはアリールスルホニアミド(例えば、メタスルホニアミド、4-クロロフェニルスルホニアミド、ヘキサデカノンスルホニアミド)、ウレトイド基(例えば、メチルウレトイド、フェニルウレトイド)、ア¹⁰ルコキシカルボニルまたはアリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキカルボニルアミノ、フェノキカルボニルアミノ)、カルバモイル基(例えば、N-ブチルカルバモイル、N-メチル-N-デシルカルバモイル)、またはパーフルオロアリル基(例えば、トリフルオロメチル、ヘptaフルオロプロピル)が挙げられる。これらR₂で表されるアリール基の置換基の中で好ましいものは、炭素数1~30、さらには好ましくは炭素数8~20のアルキル基またはアルコキシ基である。

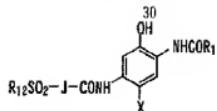
【0071】一般式(A)において、Jで表されるアル²⁰キレン基としては、メチレン基、エチレン基、ブロビレン基、ブチレン基等の炭素数1~10の直鎖もしくは分歧を有するアルキレン基が挙げられ、炭素数2~4のアルキレン基が特に好ましい。

【0072】一般式(A)において、Xで表される能化された発色現象主張との反応により離脱しうる基としては、ハログン原子、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロサイクリルオキシ、スルホニルオキシ、アシリルオキシ、アシリル、ヘテロサイクリル、スルホニアミド、ヘテロサイクリルチオ、ベンゾチアソリル、ホスホニルオキシ、アルキルチオ、アリールチオおよびアリールアゾの各基が挙げられる。これらの離脱基の中で好ましいものはハログン原子、アルコキシ基およびアリールオキシ基であり、ハログン原子が最も好ましい。

【0073】以下に本発明の一般式(A)で表されるシンカンabraーの具体的な化合物例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0074】

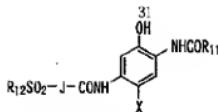
【化22】



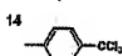
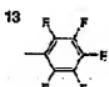
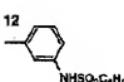
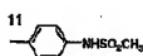
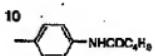
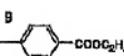
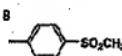
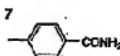
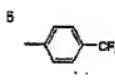
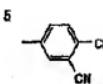
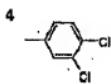
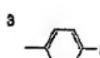
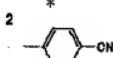
abraー	R ₁₁	R ₁₂	J	X
O-1		18	32	H
O-2	2	29	31	Cl
O-3	3	7	33	H
O-4	4	19	36	Cl
O-5	5	19	35	Cl
O-6	6	22	34	Cl
O-7	7	18	29	Cl
O-8	8	21	30	H
O-9	9	18	36	Cl
O-10	10	19	28	H
C11	11	24	32	H
C-12	12	16	32	Cl
O-13	13	23	37	H
O-14	14	19	38	Cl
C-15	15	17	33	H
O-16	25	20	31	Cl
O-17	26	15	32	Cl
O-18	27	23	35	Cl
O-19	4	17	32	Cl
O-20	4	18	32	Cl
O-21	4	17	32	Cl
O-22	4	20	32	Cl
O-23	4	21	32	Cl
O-24	4	22	32	Cl
O-25	4	23	32	Cl
O-26	4	24	32	Cl
O-27	4	16	33	Cl
O-28	8	21	30	Cl

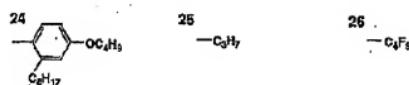
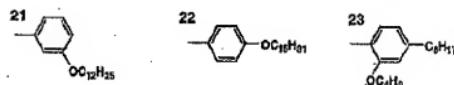
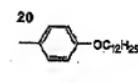
【0075】

【化23】

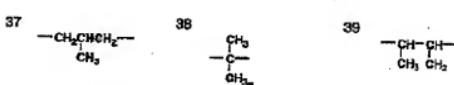
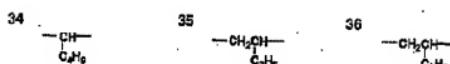
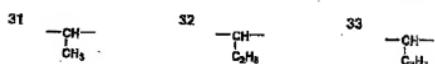
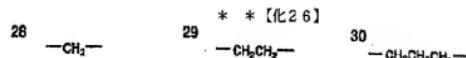
*【0076】
【化24】

カブラー	R ₁₁	R ₁₂	J	X
C-28	9	16	36	Cl
C-30	10	16	28	Cl
C-31	11	16	38	Cl
C-32	13	20	32	Cl
C-35	14	18	32	Cl
C-34	7	23	32	Cl
C-35	2	18	32	Cl
C-36	12	17	32	Cl
C-37	8	24	32	Cl
C-38	15	18	32	Cl
C-39	3	22	32	Cl
C-40	6	19	32	Cl
C-41	6	17	32	Cl
C-42	1	21	32	Cl
C-43	16	16	32	Cl
C-44	5	20	32	Cl
C-45	14	24	32	Cl
C-46	4	16	22	40
C-47	4	16	32	41
C-48	4	16	32	42
C-49	5	18	35	43
C-50	8	22	34	44
C-51	7	18	29	45
C-52	12	16	32	40
C-53	13	23	37	42
C-54	14	19	39	44
C-56	4	46	32	Cl

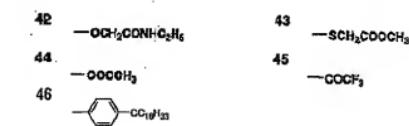
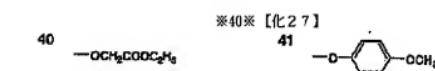




[0078]



[0079]



【0080】本発明のハロゲン化銀写真感光材料において、前記一般式(I)もしくは(II)で表されるカブラー、並びに一般式(A)で表されるカブラーは、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-3} ～1モル添加するのが好ましく、 2×10^{-3} ～ 3×10^{-1} モル添加するのがより好ましい。

【0081】以下に、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、単に「感光材料」という場合がある)について詳細に説明する。

【0082】本発明においてハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に、イエロー色素形成カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、マゼンタ色素形成カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、シアノ色素形成カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層とそれをそれ少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が好ましく用いられる。本発明において、前記イエロー色素形成カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として及び前記シアノ色素形成カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアノ発色層として機能する。該イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアノ発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光(例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光)に対して、感光性を有しているのが好ましい。

【0083】本発明の感光材料は、前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアノ発色層以外に、感光性のない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層有するのが好ましい。例えば、後述の親水性コロイド層、アンチハーレーション層、中間層及び着色層などが挙げられる。

【0084】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙、映画用カラーネガ、映画用カラーポジ、ディスプレイ感光材料、カラープルーフ(特にデジタルカラープルーフ)感光材料等に用いることができる。

【0085】本発明においては、直接露光用に用いられる感光材料、カラー印画紙(カラーペーパー)、ディスプレイ感光材料、カラープルーフ、カラー反転フィルム(カラーリバーサル)、カラー反転印画紙、映画用カラーポジで好ましく適用される。なかでも、カラー印画紙やカラー反転フィルムが好ましい。本発明が、カラーペーパーに適用される場合は、特開平11-7109号に記載の感光材料等が好ましく、特に該特開平11-7109号の段落番号0071～0087の記載は本願の明細書の一部としてそのまま取り込まれる。本発明が、カラーネガフィルムに適用される場合は、特開平11-305396号の明細書の段落番号0115～0217の記載が好ましく適用され、本願の明細書の一部として取込まれる。

り込まれる。本発明が、カラー反転フィルムに適用される場合は、特開2001-142181号に記載の感光材料に好ましく、該明細書の段落番号0164～0188の記載および特開平11-84601号の明細書の段落番号0018～0021の記載が好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。

【0086】以下に本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀感光材料に関して詳細に述べる。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子は、好ましくは實質的に{100}面を持つ立方体または{140}面の結晶粒子(これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい)または8面体の結晶粒子、または全投影面積の50%以上が{100}面または{111}面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子が好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体または{100}面を主平面とする平板状粒子または{111}面を主平面とする平板状粒子が好ましく適用される。

【0087】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、塩化銀、臭化銀、沃氯化銀、塩(次)沃氯化銀乳剤等が用いられるが、迅速処理性的観点からは、塩化銀含有率が90モル%以上の塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、または塩沃氯化銀乳剤が好ましく、更に塩化銀含有率が98モル%以上の塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、または塩沃氯化銀乳剤が好ましい。このようなハロゲン化銀乳剤の中でも、ハロゲン化銀粒子のシェル部分に、全銀モルあたり0.01～0.50モル%、より好ましくは0.05～0.40モル%の沃塩化銀相を有するのも高感度が得られ、高感度露光適性に優れるため好ましい。また、ハロゲン化銀粒子の表面に全銀モルあたり0.2～5モル%、より好ましくは0.5～3モル%の沃化銀局在相を有するものが、高感度が得られ、しかも写真性能の安定化が図れることから特に好ましい。

【0088】本発明の乳剤は、沃化銀を含有することがこのましい。沃化物イオンの導入は、沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは鉛塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて沃化物塩溶液を添加しても良い。後者の場合は、沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、またはヨウ化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加しても良い。沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から沃化物イオンを開裂させることで沃化物を導入することもできる。また別の沃化物イオン源として、微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0089】沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行っても良く、またある一定期間かけて行っても良い。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化

物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行なうほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは80%より外側から行なうのが良い。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのが良い。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

【0090】粒子内の深さ方向への沃化物イオン濃度の分布は、エッティング/TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えば Phi Evans 社製 TRIFT II 型 TOF-SIMS (商品名) を用いて測定できる。TOF-SIMS 法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書 二次イオン質量分析法」丸善株式会社 (1999年発行) に記載されている。エッティング/TOF-SIMS 法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤が沃化銀を含有する場合、エッティング/TOF-SIMS 法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましい。

【0091】本発明の感光材料中の乳剝は、奥化銀局在層を有することが好ましい。本発明の乳剝が奥化銀局在相を含有する場合、奥化銀含有率が少なくとも10モル%以上の奥化銀局在相を粒子表面にエピタキシャル成長させてつくることが好ましい。また、表層傍筋に奥化銀含有率1モル%以上の最外層シエル部を有することが好ましい。奥化銀局在相の奥化銀含有率は、1~80モル%の範囲が好ましく、5~70モル%の範囲が最も好ましい。奥化銀局在相は、本発明におけるハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1~30モル%の銀から構成されていることが好ましく、0.3~20モル%の銀から構成されていることが更に好ましい。奥化銀局在相中には、イリジウムイオン等のVII族金属錯イオンを含有させることができ、これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して 10^{-2} ~ 10^{-2} モルが好ましい。

【0092】本発明においては、ハロゲン化銀粒子を形成及び/または成長させる過程で遷移金属イオンを添加し、ハロゲン化銀粒子の内部及び/または表面に金属イオンを組み込むことが好ましい。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として

用いる場合には、シアノ化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアノ、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、二トロシリオノン、または、チオニトロシリオノンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。この中で本発明のハロゲン化銀乳剝には、高照度相反則不斬改良の目的で、少なくとも一つの有機配位子を持つイリジウムイオンを持つことが特に好ましい。配位子として有機化合物を用いる場合、他の遷移金属の場合にも共通であるが、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の錠状化合物および/または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に空素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、最も好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ビラン、ビリジン、ビリダジン、ビリミジン、ビラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格とそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。特にこれらの中で、イリジウムイオンに好ましい配位子は、チアゾール配位子の中でも5メチルチアゾールが特に好ましく用いられる。

【0093】金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアノ化物イオンの組み合わせが挙げられる。これらの化合物においてシアノ化物イオンは中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアノ、アンモニア、水、ニトロシリオノン、ジメチルスルホキシド、ビリジン、ビラジン、または、4、4'ービピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6の位配位部位が全てシアノ化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアノ化物イオンを配位子とする錯体は粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-6} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モルから 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。

【0094】またイリジウムイオンは、有機配位子だけでなく、フッ化物イオン、塩化物イオン、奥化物イオン、ヨウ化物イオン、中でも塩化物イオンまたは奥化物イオンを用いることが好ましい。イリジウム錯体としては、前述の有機配位子をもつもの以外に、以下の具体的な化合物を用いることが出来る。【IrCl₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₃₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₄₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₅₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₆₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₇₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₈₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₉₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₀₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₁₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₂₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₃₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₄₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₅₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₆₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₇₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₈₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₁₉₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₀₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₁₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₂₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₃₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₄₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₅₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₃】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₄】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₅】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₆】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₇】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₈】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₆₉】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₇₀】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₇₁】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₇₂】⁻、
【IrCl₆(H₂O)₂₇₃】⁻、
【Ir

[IrCl₃(H₂O)₆]⁺、[IrBr₆]³⁻、[IrBr₅]⁻、[IrBr₄(H₂O)]⁺、[IrBr₃(H₂O)₂]⁺、[IrBr₂(H₂O)₃]²⁺、[IrBr(H₂O)₄]⁺および[IrBr₂(H₂O)₂]²⁺である。

【0095】これらのイリジウム錯体は粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-4} モルから 1×10^{-1} モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロニトロ錯体、ペンタクロロオキシトロシル錯体、または、ペンタクロロアクラ錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが最も好ましく、 1×10^{-4} モルから 1×10^{-1} モル添加することが最も好ましい。

【0096】本発明において上記の錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化銀水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むが好ましい。さらにこれら的方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることも好ましい。

【0097】これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも好ましいが、特開平4-208936号、特開平2-125245号、特開平3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号および同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることも出来、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限ではなく、塩化銀層、塩臭化銀層、臭化銀層、汚塩化銀層、汚臭化銀層に何れに錯体を含有させることも好ましい。

【0098】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20%以下、望ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の所謂單分散なものが好ましい。このとき、広いラチ

ユードを得る目的で上記の單分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0099】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にE P 0 447 647号に記載された5-アリールアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリール環基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0100】また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号に記載のヒドロキシマ酸誘導体、特開平11-327094号に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基もしくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもの、段落番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。）、特開平11-143011号に記載のスルホ置换のカチコールやハイドロキノン類（例へば、4, 5-ジヒドロキシー-1, 3-ベンゼンジンスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシー-1, 4-ベンゼンジンスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸およびこれらの塩など）、特開平11-102045号の一般式（I）～（III）で表される水溶性還元剤は本発明においても好ましく使用される。

【0101】分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明の感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては例えば、F. M. Harmer著 Heterocyclic compounds—Cyanine dyes and related compounds [John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年] に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0102】これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モルあたり0.5

$\times 10^4$ モル～ $1 \cdot 0 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 $1 \cdot 0 \times 10^{-5}$ モル～ $5 \cdot 0 \times 10^{-4}$ モルの範囲である。

【0103】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。このうち、特に、金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性の変動を更に小さくすることができるからである。

【0104】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(Ⅰ)錯体及び有機配位子を有する金(Ⅰ)化合物を利用することができます。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(Ⅰ)錯体としては、例えばジオシアノ酸金(Ⅰ)カリウム等のジオシアノ酸金化合物やジオキソ酸金(Ⅰ)ナトリウム等のジオキソ酸金化合物等の化合物を用いることが好ましい。

【0105】有機配位子を有する金(Ⅰ)化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金(Ⅰ)メソイオン複素環類、例えば四フッ化硼酸金(Ⅰ)ビス(1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート)、特開平11-218870号に記載の有機カルバクト金(Ⅰ)錯体、例えばカリウムビス(1-[3-(2-スルホオルタベンズアミド)フェニル]-5-メルカルバクトテラゾールカリウム塩)オレート(Ⅰ)5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アミニンが配位した金(Ⅰ)化合物、例えば、ビス(1-メチルヒドントイナート)金(Ⅰ)ナトリウム塩四水和物を用いることができる。また、米国特許第3, 503, 749号に記載されている金(Ⅰ)チオラート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5, 620, 841号、同第5, 912, 112号、同第5, 620, 841号、同第5, 939, 245号、同第5, 912, 111号に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり 5×10^{-7} ～ 5×10^{-3} モル、好ましくは 5×10^{-6} ～ 5×10^{-4} モルである。

【0106】また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリザーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure, 37154)、ソリッドステート イオニクス(Solid State Ionics)第79巻、60～66頁、

1995年刊、Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci. Sect. B 第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、粒径 50 nm以下のものも用いることができる。添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として 5×10^{-7} ～ 5×10^{-3} モル、好ましくは 5×10^{-6} ～ 5×10^{-4} モルである。本発明においては、金増感を更に他の増感法、例えば硫酸増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0107】本発明に係わる感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧洲特許EP0337490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(中でもオキソノール染料、シアニン染料)を添加することが好ましい。さらに、欧洲特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの中には水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号、同5-127325号、同5-216185号に記載された水溶性染料が好ましい。

【0108】本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層(支持体側)に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうち一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域(通常のプリンター露光においては 400 nm～700 nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長)において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0109】着色層を形成するためには、從来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号3頁右上欄から8頁に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号に記

載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、たとえば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-30824号の第4~13頁に記載されている。また、たとえば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号の第18~26頁に記載されている。光吸收剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2, 568, 601号、同第3, 459, 563号に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0110】本発明をカラー印刷紙に適用する場合は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアノ発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアノ発色性ハロゲン化銀乳剤層である。しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

【0111】本発明の感光材料において、イエローカブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、該イエローカブラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカブラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアノカブラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現象促進、脱銀促進、増感色素による褪色の低減の観点からは、イエローカブラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B1:i:x退色の低減の観点からはシアノカブラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアノカブラー含

有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアノのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなってもよい。たとえば、特開平4-75055号、同9-114035号、同10-246940号、米国特許第5, 576, 159号等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカブラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0112】本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材(添加剤など)、及び写真構成層(着色層など)、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-33144号、欧州特許E P 0, 3 355, 6 60 A 2号に記載されているもの、特に欧州特許E P 0, 3 55, 6 60 A 2号に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-348 89号、同4-3 592 49号、同4-3 137 53号、同4-2 703 44号、同5-6 652 7号、同4-3 454 8号、同4-1 454 33号、同2-8 54号、同1-1 584 31号、同2-9 014 5号、同3-1 945 39号、同2-9 3 641号、欧州特許公開第0520457A2号等に記載のハロゲン化銀カラーワ写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0113】本発明に用いられる支持体として反射型支持体、透明支持体等が挙げられる。特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドープされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法(増感剤)、分光増感法(分光増感剤)、シアノ、マゼンタ、イエローカブラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤(ステイン防止剤や褪色防止剤)、染料(着色層)、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについて、下記表に示す公報の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0114】

【表1】

表1

要素	特開平7-10446号	特願平7-77775号	特開平7-30168号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄1行目	第35欄42行目～ 44欄1行目	第6欄40行目～ 9欄25行目
ハイグン化剤乳剤	第72欄25行目～ 74欄16行目	第44欄36行目～ 48欄25行目	第7欄46行目～ 80欄25行目
再溶金属イオン塗	第74欄16行目～ 76欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第30欄22行目～ 61欄6行目
保存安定剤または カブリ防歯剤	第75欄1行目～ 76欄18行目	第47欄20行目～ 76欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にAカルボン酸 化合物)
化学増感法 (化学増感法)	第74欄49行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 75欄17行目	第16欄9行目～ 周欄17行目
分子増感法 (分子増感法)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄8行目	第81欄21行目～ 42欄46行目
シアノカブラー	第12欄20行目～ 33欄45行目	第62欄50行目～ 53欄15行目	第68欄46行目～ 69欄16行目
イエローカブラー	第67欄40行目～ 56欄6行目	第53欄17行目～ 56欄30行目	第59欄17行目～ 周欄30行目
マゼンタカブラー	第68欄1行目～ 52欄18行目	第53欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第59欄32行目～ 周欄46行目
カブラーの 氯化加工法	第71欄1行目～ 72欄11行目	第51欄36行目～ 74欄49行目	第67欄35行目～ 周欄45行目
色素保持剤 (ステイン防止剤)	第3欄60行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第67欄49行目～ 68欄48行目
着色防止剤	第75欄10行目～ 71欄2行目		
塗料(着色剤)	第7欄42行目～ 76欄41行目	第7欄14行目～ 19欄27行目と 第50欄33行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 15欄10行目
ゼンテン樹	第15欄42行目～ 45欄45行目	第51欄15行目～ 52欄20行目	第83欄13行目～ 周欄19行目
肥料の腐殖化	第39欄11行目～ 47欄29行目	第44欄15行目～ 51欄35行目	第31欄28行目～ 32欄33行目
肥料の液状pH	第72欄12行目～ 73欄24行目		
光電管光	第73欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 56欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保護剤	第80欄18行目～ 85欄22行目		

【0115】本発明において併用することができるシアノカブラー、イエローカブラーや、本発明において使用することができるマゼンタカブラーとしては、その他の、特開昭62-215272号の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33134号の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄未行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目又はEP03555, 660A2号の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁未行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカブラーも有用である。また、本発明はWO98/33760号の一般式(I)及び(II)、特開平10-221825号の一般式(D)で表される化合物を添加してもよく、併用してもよいシアノ色素形成カブラー(単に、「シアノカブラー」という場合がある)としては、ビロロトアゾール系カブラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号の一般式(I)又は(I)で表されるカブラー及び特開平6-347960号の一般式(I)で表されるカブラー

並びにこれらの公報に記載されている例示カブラー特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアノカブラーも好ましく、例えば、特開平10-333297号に記載の一般式(ADF)で表されるシアノカブラーが好ましい。上記以外のシアノカブラーとしては、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号明細書に記載のビロロトアゾール型シアノカブラー、米国特許第4,873,183号、同第4,916,051号に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラソロアゾール型シアノカブラー、特に、特開平8-171185号、同8-311360号、同8-339060号に記載の6位にカルバモイル基を有するピラソロアゾール型シアノカブラーも好ましい。

【0116】また、特開平2-33114号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアノカブラーの他に、欧州特許EP0333185A2号明細書に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアノカブラー(なかでも具体例として列挙されたカブラー(42)の4当量カブラーに塩素脱基をもたせて2当量化したものや、カブラー(6)や(9)が特に好ましい)や特開昭64-3222

60号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカブラー（なかでも具体例として列挙されたカブラー例3、8、34が特に好ましい）、欧州特許EP0456226A1号明細書に記載のビロロビラゾール型シアンカブラー、欧州特許EP0484909号に記載のビロロイミダゾール型シアンカブラーを使用することもできる。

【0118】尚、これらのシアンカブラーのうち、特開平11-282138号公報に記載の一般式(I)で表されるビロロアゾール系シアンカブラーが特に好ましく、該公報の段落番号0012～0059の記載は例示シアンカブラー(1)～(47)を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一節として好ましく取り込まれる。

【0119】本発明に用いられるマゼンタ色素形成カブラー（単に、「マゼンタカブラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ビラソロン系マゼンタカブラーやビラソロアゾール系マゼンタカブラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号に記載されたような2級又は3級アルキル基がビラソロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したビラソロトリアゾールカブラー、特開昭61-65246号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだビラロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つビラロアゾールカブラーや欧州特許第226,849A号や同第294,785A号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつビラロアゾールカブラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカブラーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式(M-I)で表されるビラソロアゾールカブラーが好ましく、該公報の段落番号0009～0026はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一節として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号、同第884640号、特開2000-147725号、特開2001-356455号等に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するビラロアゾールカブラーも好ましく用いられる。

【0120】また、本発明の一般式(I)または(II)で表わされる化合物は単独で使用しても併用してもよく、併用してもよいイエロー色素形成カブラー（本明細書において、単に「イエローカブラー」という場合がある）としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカブラー、欧州特許EP0482552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカブラー、欧州公開特許第9538701A1号、同第953871A1号、同第953872A1号、同第953873A1号、同第953874A1号、同第95

3875A1号等に記載のビロール-2又は3-イルもししくはインドール-2又は3-イルカルボニル酸アミニド系カブラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカブラーが好ましく用いられる。その他でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエロー-カブラー、アミニドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカブラーの使用が特に好ましい。これらのカブラーは、単独あるいは併用することができる。

【0121】本発明に使用するカブラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（又は不存在下）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号）に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることができるものである。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単純重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0122】本発明においては公知の黒色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる公報に記載のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号、米国特許第4,923,787号等に記載のフェニドンやヒドログン系化合物、特開平5-24963号、特開平10-282615号及び独国特許第19629142A1号等に記載のホワイトカブラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号、欧州特許第839623A1号、欧州特許第842975A1号、独国特許19806846A1号及び仏国特許第2760460A1号等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0123】本発明においては紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の公報に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性樹脂又は/及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31067号、同10-1115898号、同10-147577号、同10-182621号、独国特許第19739797A号、歐洲特許第711804A号及び特表平

8-501291号等に記載されている化合物を使用できる。

【0124】本発明に係わる感光材料に用いることできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独あるいはゼラチンとともに用いることができる。好みしいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5 ppm以下、更に好ましくは3 ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20 mg/m²以下、更に好ましくは10 mg/m²以下、最も好ましくは5 mg/m²以下である。

【0125】本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0~7.0が好ましく、より好ましくは4.0~6.5である。

【0126】本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帶電量調整等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアミノ系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有の界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、從来公知の他の界面活性剤と併用してもかまわないが、好ましくは從来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 1×10^{-4} ~ $1 \text{ g}/\text{m}^2$ 、好ましくは 1×10^{-4} ~ 1×10^{-3} g/m²、更に好ましくは 1×10^{-3} ~ 1×10^{-2} g/m²である。

【0127】本発明の感光材料は、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができます。本発明の感光材料は、通常のネガプリンタ用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線(CRT)を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便かつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これららの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0128】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトラル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法(面順次露光)を探つてもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0129】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発光光源(SHG)等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発光光源(SHG)を使用することができる。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0130】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合せ得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を4000 d/p²とした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-5} 秒以下である。

【0131】本発明のハログン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10-333253号に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号に記載の画像読み取り装置を含む記録システム、特開平11-86619号並びに特開平10-202950号に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号に記載の露光診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特開平10-159187号に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【0132】本発明に適用できる好ましい走査露光方式

については、前記の表に掲示した公報に詳しく述べてある。

【0133】本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光漫色が取り除かれ、色再現性が著しく向上する。本発明においては、欧州特許EPO789270A1や同EPO789480A1号に記載のように、画像情報を付与する前に、すみ、黄色のマイクロドットパターンを露光し、複写規制を施しても構わない。

【0134】本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理系材や処理方法が好ましく適用できる。また、この処理液に使用する保湿剤としては、前記の表に掲示した公報に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0135】本発明は迅速処理適性を有する感光材料にも好ましく適用される。迅速処理を行う場合には、発色現像時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下6秒以上、より好ましくは3秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは5秒以下6秒以上、より好ましくは3秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは150秒以下、更に好ましくは130秒以下6秒以上である。尚、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入つてから次の処理工序の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れて次の処理工序の漂白定着浴に向けて空気中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間といふ。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入つてから次の水洗又は安定化液に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入つてから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0136】本発明の感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクリベーター液で現像する方法などの溼式方式のほか、処理液を用いた熱現像方式などを用いることができる。特に、アクリベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また液面処理時の負荷が少なく環境保護上の点からも好ましい方法である。アクリベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬

又はその前躯体としては、例えば、特開平8-23438号、同9-152686号、同9-152693号、同9-211814号、同9-160193号に記載されたヒドロジン型化合物が好ましい。

【0137】また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（縮力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクリベーター方法で用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、同9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクリベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。前記アクリベーター方法において、アクリベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗又は安定化処理といった簡便な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキヤー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などとの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0138】本発明で用いられるアクリベーター液、脱銀液（漂白/定着液）、水洗及び安定化液の処理系材や処理方法は公知のものを使いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャーItem 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0139】
【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

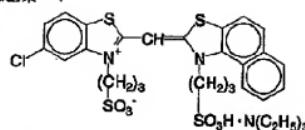
30 【実施例1】
【0140】（背景層乳剤Aの調製）塩化銀9.8、9モル% 奥化銀1モル% 水化銀0.1モル% のハロゲン組成からなる。平均辺長0.70μm、辺長の変動係数8% のハロゲン化銀立方体粒子を形成した。分光増感色素1および2をそれぞれ2.5×10⁻⁴モル/Agモルと2.0×10⁻⁴モル/Agモル添加した。粒子形成に際しては、K₃IrCl₆（H₂O）、K₃Ru（CN）₆、K₃Fe（CN）₆、チオスルファン酸化合物-1、チオ硫酸ナトリウム、金増感剤-1、及びメルカプト化合物-1、2を最適用量用いた。このようにして高感度乳剤A-1を作製した。同様にして、平均辺長0.55μm、辺長の変動係数9% の立方体粒子を形成した。分光増感ならびに化学増感は、比表面積を合わせる補正（辺長比0.70/0.55=1.27倍）を行なった量で実施し、低密度側乳剤A-2を作成した。

【0141】
【化28】

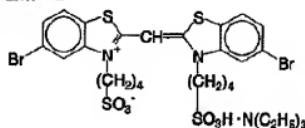
40 10 40 【実施例2】
【0142】（背景層乳剤Bの調製）塩化銀9.8、9モル% 奥化銀1モル% 水化銀0.1モル% のハロゲン組成からなる。平均辺長0.70μm、辺長の変動係数8% のハロゲン化銀立方体粒子を形成した。分光増感色素1および2をそれぞれ2.5×10⁻⁴モル/Agモルと2.0×10⁻⁴モル/Agモル添加した。粒子形成に際しては、K₃IrCl₆（H₂O）、K₃Ru（CN）₆、K₃Fe（CN）₆、チオスルファン酸化合物-1、チオ硫酸ナトリウム、金増感剤-1、及びメルカプト化合物-1、2を最適用量用いた。このようにして高感度乳剤A-1を作製した。同様にして、平均辺長0.55μm、辺長の変動係数9% の立方体粒子を形成した。分光増感ならびに化学増感は、比表面積を合わせる補正（辺長比0.70/0.55=1.27倍）を行なった量で実施し、低密度側乳剤A-2を作成した。

【0143】
【化29】

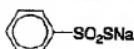
53
分光増感色素-1



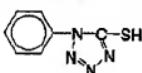
分光増感色素-2



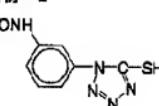
チオスルfonyl化合物-1



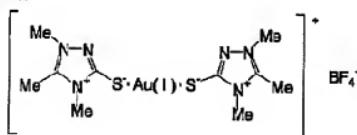
メルカブト化合物-1



メルカブト化合物-2



金増感剤-1



【0142】(緑感性用乳剤Cの調製)前記乳剤A-1 40 を作成した。

と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記

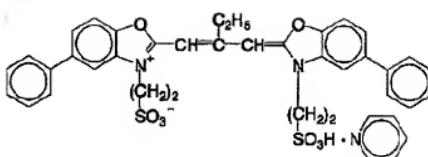
のごとく変える以外は、乳剤A-1、2の調製条件と同

様にして緑感性用高感度乳剤C-1、紙感度乳剤C-2

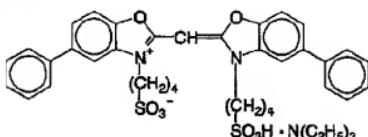
【0143】

【化29】

(増感色素D)



(増感色素E)



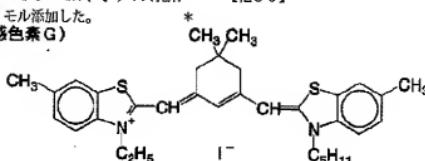
【0144】粒子サイズは高感側が、平均辺長0.40 μm 低感側が、平均辺長0.30 μm である。その変動係数は、いずれも8%であった。増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-4} モル添加した。

20* 【0145】(赤感層用乳剤Eの調製)前記乳剤A-1と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のとごとく変える以外は、乳剤A-1、2の調製条件と同様にして赤感層用高感側乳剤E-1、低感側乳剤E-2を作成した。

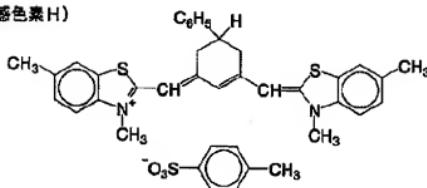
【0146】

【化30】

(増感色素G)



(増感色素H)

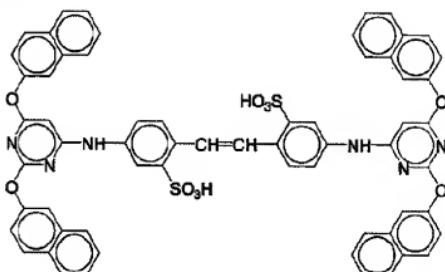


【0147】粒子サイズは高感側が、平均辺長0.38 μm 低感側が、平均辺長0.32 μm であり、辺長の変動係数は、各々9%と10%であった。増感色素CおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ

50 乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 10.7×10^{-5} モル添加した。さらに、以下の化合物Iを赤感層にハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。)

【0148】

(化合物1)



【0149】第一層塗布液調製

イエローカブラー (E x Y) 57 g、色像安定剤 (C p d-1) 7 g、色像安定剤 (C p d-2) 4 g、色像安定剤 (C p d-3) 7 g、色像安定剤 (C p d-8) 2 gを溶媒 (Solv-1) 21 g及び酢酸エチル 8.0 mlに溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 2.3、5 質量%ゼラチン水溶液 2.2 0 g 中に高速攪拌乳化機 (デイジルバー) で乳化分散し、水を加えて 9.0 0 g の乳化分散物 A を調製した。一方、前記乳化分散物 A と前記乳剤 A-1、A-2 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製し

た。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0150】第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3、5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塗 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用了。また、各層に A b-1、A b-2、A b-3、及び A b-4 をそれぞれ全量が 15.0 mg/m²、60.0 mg/m²、5.0 mg/m² 及び 10.0 mg/m² となるように添加した。

【0151】

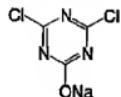
【化32】

(31)

特開2003-322931

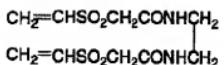
59
(H-1) 硬膜剤

60

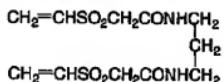


(ゼラチン当り 1.4質量%使用)

(H-2) 硬膜剤



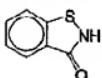
(H-3) 硬膜剤



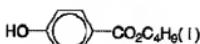
【0152】

【化33】

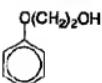
61
(A b - 1) 防腐剤



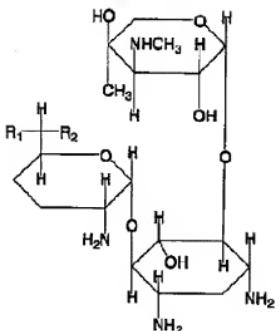
62
(A b - 2) 防腐剤



(A b - 3) 防腐剤



(A b - 4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	-CH ₃	-NHCH ₃
b	-CH ₃	-NH ₂
c	-H	-NH ₂
d	-H	-NHCH ₃

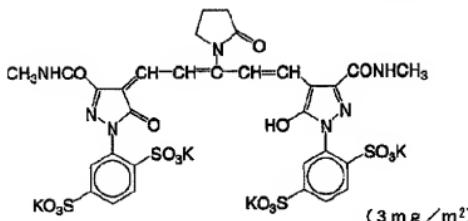
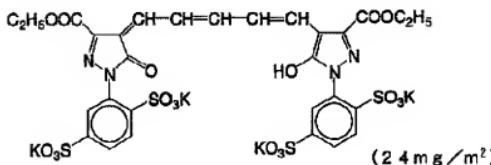
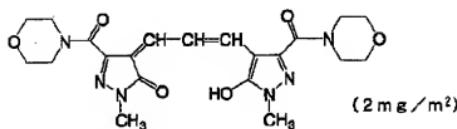
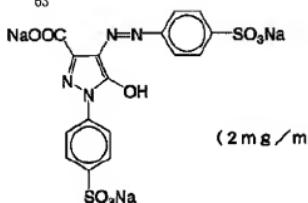
a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

【0153】また、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカブトテトラゾールを、第二層、第四層、第六層および第七層に、それぞれ0.2mg/m²、0.2mg/m²、0.6mg/m²、0.1mg/m²となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、1×10⁻⁴モル、2×10⁻⁴モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリ

リル酸ブチルの共重合体ラテックス(質量比1:1、平均分子量200000~400000)を0.05g/m²を添加した。また第二層、第四層および第六層にカデコール-3、5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ6mg/m²、6mg/m²、18mg/m²となるよう添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0154】

【化34】



【0155】(層構成)以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

【0156】支持体
ポリエチレン樹脂ラミネート紙
【第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料(TiO₂; *

第一層(遮光性乳剤層)

塩吳氏化銀乳剤A(金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤A-1と小サイズ乳剤A-2との3:7混合物(銀モル比)。)

40%含有率1.6質量%、ZnO; 含有率4質量%)と遮光増白剤(4, 4'-ビス(5-メチルベンゾオキサブリ

ル)スチルベン(含有率0.03質量%)、青味染料(群青、含有率0.33質量%)を含む。ポリエチレン樹脂の量は2.9.2 g/m²]

【0157】

0.24

1.25

ゼラチン

65

イエローカラー (E X Y)	0. 57
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 04
色像安定剤 (C p d - 3)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 02
溶媒 (S o l v - 1)	0. 21

【0158】

第二層(混色防止層)

ゼラチン	1. 15
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 10
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 018
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 13
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 07
溶媒 (S o l v - 1)	0. 04
溶媒 (S o l v - 2)	0. 12
溶媒 (S o l v - 5)	0. 11

【0159】

第三層(緑感性乳剤層)

塩臭汰化銀乳剤C(金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1:3混合物(銀モル比)。)

ゼラチン	0. 14
マゼンタカラー (E X M)	1. 21
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 15
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 14
色像安定剤 (C p d - 4)	0. 003
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 002
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 09
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 02
色像安定剤 (C p d - 10)	0. 01
色像安定剤 (C p d - 11)	0. 001
溶媒 (S o l v - 3)	0. 09
溶媒 (S o l v - 4)	0. 18
溶媒 (S o l v - 5)	0. 10
溶媒 (S o l v - 6)	0. 07

【0160】

第四層(混色防止層)

ゼラチン	0. 68
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 06
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 011
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 08
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 04
溶媒 (S o l v - 1)	0. 02
溶媒 (S o l v - 2)	0. 07
溶媒 (S o l v - 5)	0. 065

【0161】

第五層(赤感性乳剤層)

塩臭汰化銀乳剤E(金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤E-1と小サイズ乳剤E-2との5:5混合物(銀モル比)。)

0. 16

(35)

特開2003-322931

67	68
ゼラチン	0. 95
シアンカブラー (E x C-1)	0. 023
シアンカブラー (E x C-2)	0. 05
シアンカブラー (E x C-3)	0. 17
紫外線吸収剤 (UV-A)	0. 055
色像安定剤 (Cpd-1)	0. 22
色像安定剤 (Cpd-7)	0. 003
色像安定剤 (Cpd-9)	0. 01
色像安定剤 (Cpd-12)	0. 01
溶媒 (Solv-8)	0. 05

【0162】

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0. 46
紫外線吸収剤 (UV-B)	0. 35
化合物 (S1-4)	0. 0015
溶媒 (Solv-7)	0. 18

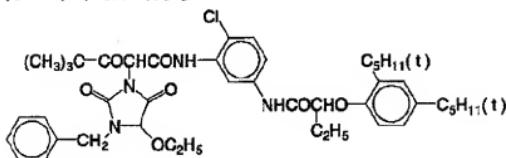
第七層（保護層）

ゼラチン	1. 00
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17 %)	0. 4
流動パラフィン	0. 02
界面活性剤 (Cpd-13)	0. 02

【0163】

(E x Y) イエローカブラー

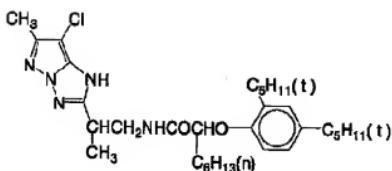
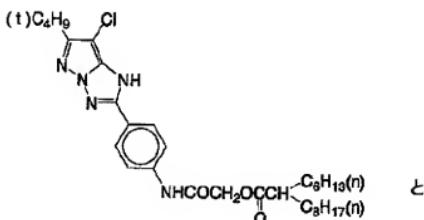
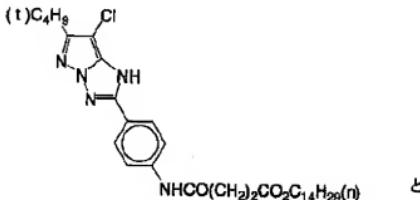
* * 【化35】



【0164】

【化36】

69
(E × M) マゼンタカブラー

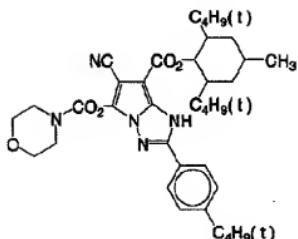


の40:40:20混合物(モル比)

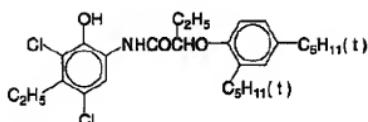
【0165】

【化37】

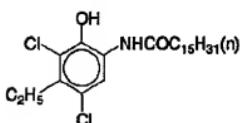
71
 (E × C - 1) シアンカブラー



(E × C - 2) シアンカブラー



(E × C - 3) シアンカブラー



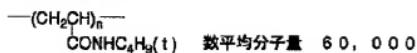
【0166】

【化38】

(38)

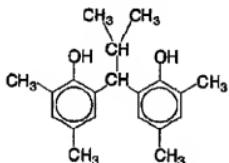
特開2003-322931

73
(C p d - 1) 色像安定剤

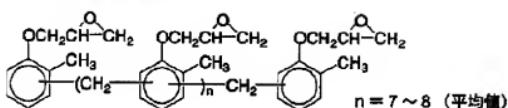


74

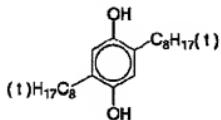
(C p d - 2) 色像安定剤



(C p d - 3) 色像安定剤



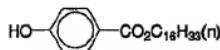
(C p d - 4) 混色防止剤



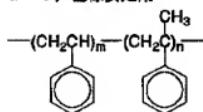
【0167】

【化39】

75
(C p d - 5) 色像安定剤

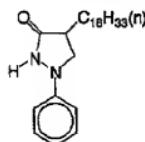


(C p d - 6) 色像安定剤

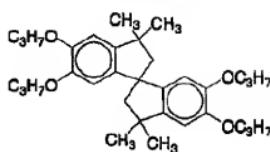


数平均分子量 600
 $m/n = 10/9$

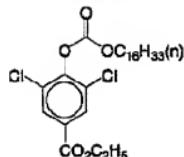
(C p d - 7) 色像安定剤



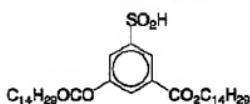
(C p d - 8) 色像安定剤



(C p d - 9) 色像安定剤



(C p d - 10) 色像安定剤

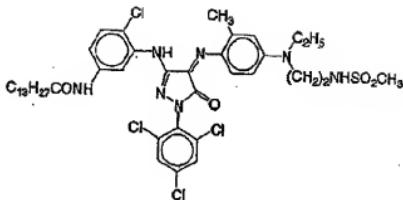


【0168】

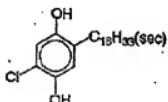
【化40】

77
(Cpd-11)

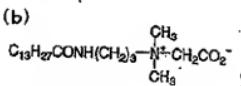
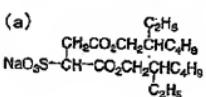
78



(Cpd-12)

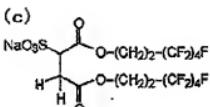


(Cpd-13) 界面活性剤



(a)/(b)/(c)の

6:2:2 混合物 (モル比)



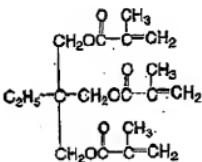
[0169]

[化41]

(Cpd-14)

[0170]

[化42]



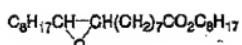
40

(41)

特開2003-322931

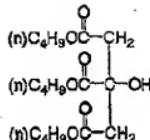
79

(Solv-1)



80

(Solv-2)



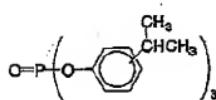
(Solv-3)



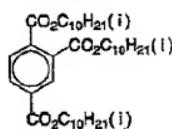
(Solv-4)



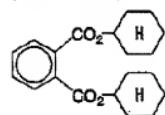
(Solv-5)



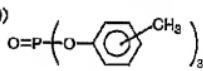
(Solv-7)



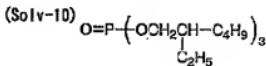
(Solv-8)



(Solv-9)



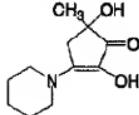
(Solv-10)



[0171]

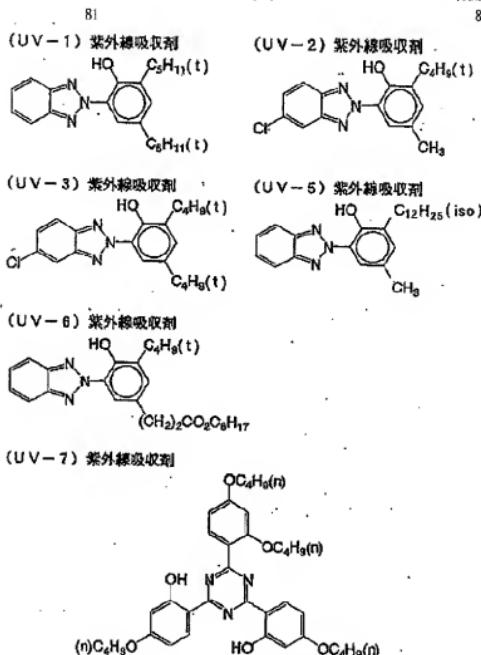
[化43]

(Solv-4)



[0172]

[化44]



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3=7/2/2 の混合物 (質量比)

UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-5/UV-6/UV-7 = 3/1/1/3/1/3 の混合物 (質量比)

【0173】以上のようにして作成した試料001に対し
して第一層を以下に示すR L-A～B L-Eに、第五層
の組成を以下に示すR L-A～R L-Hに示すように変
更を行った。これらの第一層と第五層を表2に示すよう*

B L-A :

塗装汎用乳剤A（金属性増感された立方体、大サイズ乳剤A-1と小サイズ
乳剤A-2との3:7混合物（錨モル比）。）

*組み合わせた試料101～114を作製した。

【0174】第一層 青感光性乳剤層の組成変更内容

【0175】

0. 24

1. 20

0. 53

0. 06

0. 07

0. 07

0. 20

【0176】

B L-B :

塩基汎化銀乳剤A（金硫酸増感された立方体、大サイズ乳剤A-1と小サイズ乳剤A-2との3:7混合物（銀モル比）。

ゼラチン	0. 15
イエローカブラー（例示化合物（3））	0. 87
色像安定剤（Cpd-2）	0. 30
色像安定剤（Cpd-8）	0. 06
色像安定剤（Cpd-14）	0. 07
溶媒（Solv-9）	0. 07
	0. 20

【0177】B L-C : B L-Bにおいてイエローカブラーを等モルの例示化合物（24）に変更した。

B L-D : B L-Bにおいてイエローカブラーを等モルの例示化合物（31）に変更した。 * 【0178】第五層 赤感光性乳剤層の組成変更内容

R L-A	
塩基汎化銀乳剤E（金硫酸増感された立方体、大サイズ乳剤E-1と小サイズ乳剤E-2との5:5混合物（銀モル比）。）	0. 17

ゼラチン	1. 30
シアソカブラー（比較シアソカブラー-CC1）	0. 30
溶媒（Solv-3）	0. 44

溶媒（Solv-10）	0. 15
-------------	-------

【0180】R L-B : R L-Aにおいてシアソカブラーを等質量の例示化合物（C-22）に変更した。

R L-C : R L-Aにおいて、シアソカブラーを等質量の例示化合物（C-22）に変更し、塩基汎化銀乳剤剂量を0.21g/m²に増量した。

R L-D : R L-Cにおいてシアソカブラーを等モルの例示化合物（C-24）に変更した。

R L-E : R L-Cにおいてシアソカブラーを等モルの例示化合物（C-4）に変更した。

R L-F : R L-Cにおいてシアソカブラーを等モルの例示化合物（C-21）に変更した。

R L-G : R L-Cにおいてシアソカブラーを等モルの例示化合物（C-55）に変更した。

R L-H : R L-Cにおいてシアソカブラーを等モルの※

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	38. 5°C	45秒	4.5mL
漂白定着	38. 0°C	45秒	3.5mL
リンス1	38. 0°C	20秒	—
リンス2	38. 0°C	20秒	—
リンス3 **	38. 0°C	20秒	—
リンス4 **	38. 0°C	20秒	1.21mL
乾燥	80°C		

(注)

* 感光材料1m²あたりの補充量

**富士写真フィルム（株）製リンスクリーニングシステムRC50D（商品名）をリンス3に着装し、リンス3からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（RC50D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス4に供給し、濃縮液はリンス3に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300mL/

分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは1から4への4タンク向流方式とした。

【0184】各処理液の組成は以下の通りである。

【発色現像液】	【タンク液】	【補充液】
水	800mL	800mL
蛍光増白剤(F L-1)	2.2g	5.1g
蛍光増白剤(F L-2)	0.35g	1.75g
トリイソプロパンノールアミン	8.8g	8.8g
ポリエチレンジリコール (平均分子量300)	10.0g	10.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g	4.0g
亜硫酸ナトリウム	0.10g	0.20g
塩化カリウム	10.0g	-
4,5-ジヒドロキシベンゼン 1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナート エチル)ヒドロキシアルアミン	8.5g	14.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- (β-メタノスルホニアミドエチル)アニリン ・3/2硫酸塩・モノハイドレード	4.8g	14.0g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH(25℃、硫酸とKOHで調整)	10.15	

【0185】

【漂白定着液】	【タンク液】	【補充液】
水	800mL	800mL
チオ硫酸アンモニウム (750g/L)	107mL	214mL
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3g	16.5g
エチレンジアミン4酢酸銅(II)		
アンモニアム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g
硝酸(6.7%)	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH(25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.5	6.5

【0186】

【リンス液】	【タンク液】	【補充液】
堿素化アソシアヌール酸ナトリウム	0.02g	0.02g
脱イオン水(電導度5μS/cm以下)	1000mL	1000mL
pH(25℃)	6.5	6.5

【0187】処理工程B

試料001を127mm幅のロール状に加工し、処理時間、処理温度を変えられるように富士写真フィルム(株)製ミニラボプリントローラセッサー P P350を改造した実験処理装置用いて感光材料に平均濃度のネガティブフィルムから像様露光を行い、下記処理工程に*

*で使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍となるまで連続処理(ランニングテスト)を行った。このランニング処理液を用いた処理を処理Bとした。

【0188】

処理工程	温度	時間	補充量*
------	----	----	------

87			88
発光現像	45. 0°C	17秒	45mL
漂白定着	40. 0°C	20秒	35mL
リンス1	40. 0°C	8秒	—
リンス2	40. 0°C	8秒	—
リンス3 **	40. 0°C	8秒	—
リンス4 **	38. 0°C	8秒	121mL
乾燥	80°C	15秒	

(注)

* 発光材料1m²あたりの補充量

**富士写真フィルム(株)製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス3に装着し、リンス3からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール(RC50D)へ送る。同様で送られた透過水はリンス4に供給し、濃縮液はリンス3に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは1から4への4ターン向流方式とした。

【0189】各処理液の組成は以下の通りである。

[発光現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL
蛍光増白剤(FL-3)	4.0g	8.0g
残色低減剤(SR-1)	3.0g	5.5g
トリイソプロピノールアミン	8.8g	8.8g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	10.0g	10.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g	4.0g
亜硫酸ナトリウム	0.10g	0.10g
塩化カリウム	10.0g	—
4,5-ジヒドロキベンゼン		
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナート)		
エチル)ヒドロキシアルアミン	8.5g	14.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-		
(β-メタノスルホニアミドエチル)アニリン		
・3/2硫酸塩・モノハイドレード	7.0g	19.0g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH(25°C、硫酸とKOHで調整)	10.25	12.6

【0190】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL
チオ硫酸アンモニウム(750g/L)	107mL	214mL
コハク酸	29.5g	59.0g
エチレンジアミン4酢酸鉄(III)		
アンモニアム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g
硝酸(67%)	17.5g	35.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH(25°C、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

【0191】

(46)

特開2003-322931

89

90

【リンス液】

【タンク液】

【補充液】

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム

0.02 g

0.02 g

脱イオン水(電導度 $5 \mu S/cm$ 以下)

1000mL

1000mL

pH(25°C)

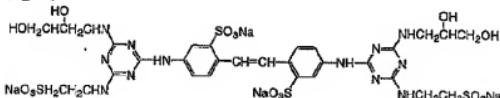
6.5

6.5

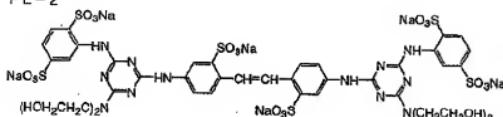
【0192】

* * 【化45】

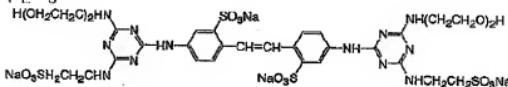
FL-1



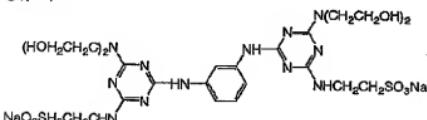
FL-2



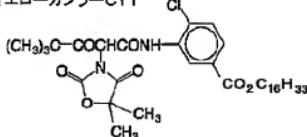
FL-3



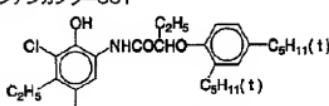
SR-1



比較イエローカブラー-CY1



比較シアンカブラー-CC1



(ExC-2と同じシアンカブラー)

【0193】試料101～114は各写真構成層塗布液を塗布し感光材料とした後25°C相対湿度55%の条件下に10日保存の後に以下の評価を行った。

【0194】(評価1 色再現性)各試料に対して3色分解の露光を与え、上記処理工程Aで発色画像処理を行
50 い、イエロー、マゼンタ、及びシアンのそれぞれ単色発

色試料を得た。光源としては半導体レーザー光を用い688 nmの光源（R光）、半導体レーザーにSHGを組み合わせることで532 nmの光源（G光）、473 nmの光源（B光）を得た。R光の光量を外部変調器を用いて変調し、回転多面反射体に反射させて、走査方向に対して直行して移動する試料に走査露光した。この走査露光は400 dpiで行い、1国素当たりの平均露光時間は 8×10^{-6} 秒であった。半導体レーザーは温度による光量変化を抑えるために、ペルチェ素子を用いて温度を一定にした。得られた試料を用いた時間2001-1947 105号に記載（段落番号0014～0019および実施例1）の方法に準じて両現できるL*a*b空間の体積を算出した。D50の光源下、 $Dmax = 2.2$ とし、各試料間でL'が5.0以上の空間の体積の試料101に対する相対値（百分率）を算出した。

【0195】(評価2)迅速処理時の処理安定性)各試料に評価1の露光装置を用い、処理工程Aにおいてグレイの階調を与える様に露光条件を決定した。該露光を与えた試料を処理工程Bにて発色現象処理を行った。処理工程Aにおいて温度2.0 °Cを与えた露光部の処理工程B 20

での濃度を測定し、処理工程 Aに対する処理工程 B のイエロー・シアンの濃度変化 (ΔB , ΔR) を算出した。
[0196] (評価 3 脱版) 各試料を白温度 4 800 度の白色光で 50.0 CMS の露光量を与えた。露光後の試料を処理工程 B の処理液で搬送速度を 1, 3 倍にして処理を行った。処理済の試料の残存銀量を蛍光 X 線で定量した。

【0197】(評価4 画像堅牢性) 評価1で作製した試料を用い、80°C相対湿度70%下に21日保存した前後での濃度測定を行った。イエロー発色部とシアン発色部の初期濃度1、5での保存後の相対残存率を算出した。評価結果を表2に示す。

[0198]

[表2]

31

【0199】本発明のシアングラーブーを用いること比較用シアングラーブーに対して迅速処理性的の濃度低下が大きくなり、その改良のためにハロゲン化銀乳剤を約24%増やす必要があり、それに伴い脱脂性を悪化した(試料102と103の比較)。本発明のイエローカラーブーは比較用カラーブーに比べモルタル感光性が弱いのでカラーブーと銀の塗布モルを低減することができる。本発明のシアングラーブーに対して本発明のイエローカラーブーを併用することによって、本発明のシアングラーブーの問題であった迅速処理理性を改良することができ、更に、色表現性及び画像堅牢性にも優れるハロゲン化銀カラーラ写真感光材が得られた。

【0200】[実施例2]実施例1の試料101～114において第一層と第五層の配置を逆転した試料201～214を作製し、実施例1と同様に評価を行った結果

果、特に本発明のシアノカブラーを使用した試料でグレイ処理時のイエローおよびマゼンタ発色濃度の向上が認められた。また、評価1～評価5の結果も実施例1と同様に本発明のイニローカブラーと本発明のシアノカブラーを併用すると本発明の効果が得られることが分かった。

【0201】[実施例3]実施例1及び2の試料の第三層のマゼンタカブラーを以下の様に変更した試料を作成した。実施例1及び2に準じて評価を行った結果、本発明に従えば色再現性と迅速処理性に優れるハロゲン化銀類*10
マゼンタカブラー M1

* ラー写真感光材料が得られることが分かった。

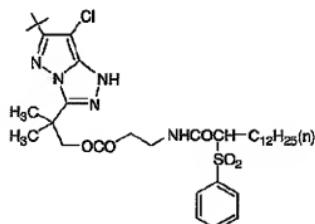
【0202】第三層 緑感光性乳剤層の組成変更内容

【0203】G L-A : 実施例1の第三層においてマゼンタカブラーを1.5倍モルのマゼンタカブラーM1に変更した。

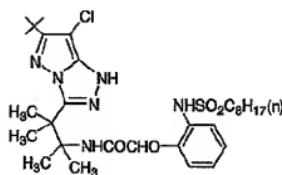
G L-B : 実施例1の第3層においてマゼンタカブラーを1.5倍モルのマゼンタカブラーM2に変更した。

【0204】

【化46】



マゼンタカブラー M2



【0205】[実施例4]実施例1においてハロゲン化銀乳剤を以下の様に変更した試料を作成し、実施例1に準じた評価を行った。その結果、本発明に従えば色再現性と迅速処理性に優れるハロゲン化銀カーラー写真感光材料が得られることが分かった。

第一層：（乳剤B-H）と（乳剤B-L）の4対6の混合物（銀モル比）

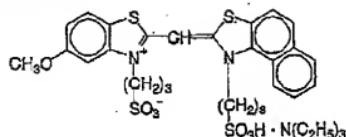
第二層：（乳剤G-H）と（乳剤G-L）の5対5の混合物（銀モル比）

第五層：（乳剤R-H）と（乳剤R-L）の6対4の混合物（銀モル比）

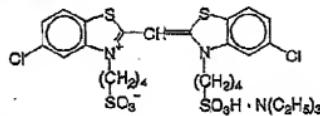
【0206】（乳剤B-Hの調製）攪拌したゼラチン水

溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径0.55 μm、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が8.0%の時点から9.0%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり3モル%）およびK₂[Ru(CN)₆]を添加した。硝酸銀の添加が9.0%終了した時点で汎化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.3モル%）を添加した。更に硝酸銀の添加が9.2%の時点から9.8%の時点にかけて、K₂[Ir(5-メチルチアゾール)Cl₆]およびK₂[Ir(H₂O)Cl₅]を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え分散した。この乳

剤にチオスルフォン酸ナトリウムと下記増感色素Aおよび増感色素Bを添加し、硝黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物と金増感剤としてビス(1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート)オレート(I)テトラフルオロボロレートを用い最適になるように熟成した。更に1-フェニル-5-メルカブトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカブトテトラゾールを添加した。*
 * (増感色素A)



(増感色素B)



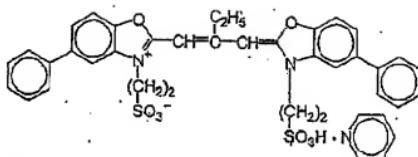
【0208】(乳剤G-Hの調製)攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径0.35μm、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、K₁[Ru(CN)₆]を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり4モル%)を添加した。前幾組の添加が90%終了した時点で沃化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.2モル%)を添加した。硝酸銀の添加が92%の時点から95%の時点にかけて、K₂[Ir(5-メチルチアゾールC₁)]を添加した。更に硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、K₃[Ir(H₂O)C₁]を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にチオスルフォン酸ナトリウムを添加

し、硝黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物と金増感剤としてビス(1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート)オレート(I)テトラフルオロボロレートを用い最適になるように熟成した。更に下記増感色素D、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカブトテトラゾールおよび溴化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-Hとした。

【0209】(乳剤G-Lの調製)乳剤G-Hとは、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度のみを変えて、球相当径0.28μm、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。得られた乳剤を、乳剤G-Lとした。

【0210】
 【化47】

(増感色素D)



【0211】(乳剤R-Hの調製) 握拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時に添加して混合する定法で、球相当径0.35μm、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、K_t [R u (C N)₄] を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、溴化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり4.3モル%)を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で溴化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.15モル%)を添加した。硝酸銀の添加が92%の時点から95%の時点にかけて、K_t [I r (5-メチルチアゾール) C I_s] を添加した。更に硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、K_t [I r (H₂O) C I_s] を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にオオスルファン酸ナトリウム

20

を添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オレート(I)テトラフルオロボレートを用い最適になるよう熟成した。更に下記増感色素H、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカブトテトラゾール、下記化合物Iおよび溴化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤R-Hとした。

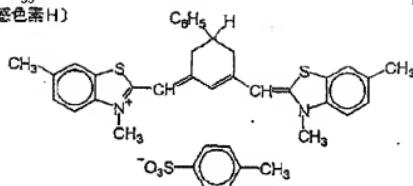
【0212】(乳剤R-Lの調製) 乳剤R-Hとは、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度のみを変えて、球相当径0.28μm、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。得られた乳剤を、乳剤R-Lとした。

【0213】
【化49】

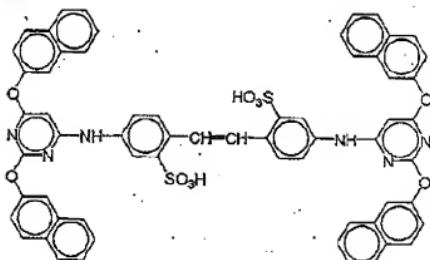
99
(増感色素H)

(51)

特開2003-322931
100



(化合物I)



【0214】[実施例5]実施例1～4で作製した試料を以下に示す装置を用いて走査観光を与え、実施例1～4に準じた評価を行ったところ、本発明の構成の試料を用いると色再現性及び迅速処理性に優れるという本発明の効果が特に顕著に得られることが分かった。デジタルミニラボ プロンティア3300(商品名:富士写真フィルム社製)、Lambda 130(商品名: Durst社製)、LIGHT JET 5000(商品名: Cretag社製)。

【0215】[実施例6]特開2001-142181号の実施例1に記載の試料109において、以下の1)および2)の変更を行った試料を作成した。1) 第15層*40

第15層(低感度青感性乳剤層)

沃典化銀乳剤I

*層、第16層および第17層の組成を下記の様に変更した。2) 第4層、第5層および第6層はいずれも該実施例1の試料101において、該試料で使用されているC

C-2をそれぞれモル比で50%のみ本発明の例

示化合物C-22に置き換えた。すなわち、C-1(特開2001-142181号の実施例1に記載の化合物)および本発明のC-22の混合物(第4層と第5層に使用した)、C-2(特開2001-142181号の実施例1に記載の化合物)および本発明のC-22の混合物(第6層に使用した)に置き換えた。

【0216】

第15層(低感度青感性乳剤層)

沃典化銀乳剤M

ゼラチン

イエローカーブラー(本発明の例示化合物(43))

化合物Cpd-M

高沸点有機溶媒(トリクロレジルホスフェート)

銀量 0.11

銀量 0.15

0.80

0.30

0.01

0.05

【0217】

第16層(低感度青感性乳剤層)

沃典化銀乳剤N

銀量 0.15

101		102
沃奥化銀乳剤O	銀量	0. 15
ゼラチン		0. 76
イエローカブラー（本発明の例示化合物（43））		0. 34
化合物Cpd-N		0. 002
高沸点有機溶媒（トリクロレジルホスフェート）		0. 06

【0218】

第17層（低感度奇感性乳剤層）

沃奥化銀乳剤O	銀量	0. 15
沃奥化銀乳剤P	銀量	0. 15
ゼラチン		1. 10
イニローカブラー（本発明の例示化合物（43））		0. 92
化合物Cpd-N		0. 005
高沸点有機溶媒（トリクロレジルホスフェート）		0. 17

【0219】なお、沃奥化銀乳剤L～P、化合物Cpd-MおよびNは特開2001-142181号に記載のものである。このようにして得られた試料を用いて特開2001-142181号の実施例1に記載の方法で銀光および現像処理（現像処理A）し、本発明の効果を確

認した。

【0220】

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、色再現性及び画像堅牢性に優れ、さらに迅速処理性にも優れる。